

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304947

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C08L 75/00  
C08G 18/65  
C08G 18/83  
C08J 11/24  
C08J 11/28

(21)Application number : 07-132585

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 08.05.1995

(72)Inventor : MUENZMAY THOMAS  
NEFZGER HARTMUT  
RASSHOFFER WERNER  
MECKEL WALTER

(30)Priority

Priority number : 94 4416322 Priority date : 09.05.1994 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF COMPOUND CONTAINING HYDROXYL GROUPS FROM  
(POLYURETHANE) POLYUREA WASTE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce compds. contg. hydroxyl groups, which are suitable for a polyisocyanate addition polymn. process, from a polyurethane-polyurea and/or polyurea waste material.

CONSTITUTION: These compds. are produced by reacting a finely divided polyurethane-polyurea and/or polyurea waste material with a low-mol.-wt. diol and/or polyol (and optionally a higher-mol.-wt. polyol) and a low-mol.-wt. urea and/or ] acid ester. This reaction may be carried out in either one stage or two stages.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304947

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/00	N F X			
C 0 8 G 18/65	N E S			
18/83	N G V			
C 0 8 J 11/24	C F F			
11/28	C F F			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-132585	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)5月8日	(72) 発明者	トーマス・ミュンツマイ ドイツ連邦共和国デー41539 ドルマー ゲン、ロベルト・コツホーシュトラッセ 21
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 6 3 2 2 . 3	(74) 代理人	弁理士 川原田 一穂
(32) 優先日	1994年5月9日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (ポリウレタン) ポリウレア廃棄物質からの、ヒドロキシル基を含む化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ポリイソシアネート付加重合方法のために適切である、ヒドロキシル基を含む化合物を、ポリウレタン-ポリウレア及び/又はポリウレア廃棄物質から製造する。

【構成】 これらの化合物は、細かく分割されたポリウレタン-ポリウレア及び/又はポリウレア廃棄物質を低分子量のジオール及び/若しくはポリオール (並びに必要に応じてより高分子量のポリオール) 並びに低分子量のウレア及び/若しくはカルバミド酸エステルと反応させることによって製造される。この反応は、1段階又は2段階のどちらかで実施することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗く粉碎された又は細かく微粉碎されたポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を

1) 低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに

2) 低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させることから成る、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質からの、ヒドロキシル基を含む化合物の製造方法。

【請求項2】 廃棄物質をまず低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させ、そして生成するアルコールシス生成物を次に低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 廃棄物質を低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルの存在下で低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させる、請求項1記載の方法。

【請求項4】 ポリイソシアネートを、請求項1記載の方法によって製造されたヒドロキシル基を含む化合物と反応させることから成るポリイソシアネート付加生成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイソシアネート付加重合方法における使用のために適切である、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質からの、ヒドロキシル基を含む化合物の製造方法に関する。この方法においては、廃棄物質をアルコールによって分解し、そしてアルコールシス生成物を更に反応させて、低分子量の立体的に障害を受けていない芳香族アミンの含量を減少させる。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイソシアネート付加重合方法によって得られるプラスチックのアルコールによる分解は原理的には知られている。しかしながら、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質をアルコールシスによって分解する時には、有用な生成物を回収することは困難である。連鎖延長剤としてジフェニルメタンシリーズ及び芳香族ジアミンのポリイソシアネート混合物を使用して製造されたプラスチック（即ち、高い含量のウレア基を含むPUR廃棄物質）を後処理することは特に困難である。高い含量のウレア基を含むポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質のアルコールシス生成物は、比較的高い含量の低分子量第一級芳香族アミン、特に立体的に障害を受けていない第一級芳香

2

族アミンによって特徴付けられる（B. Naber: "Recycling of Polyurethanes (PUR)", Kunststoff-Recycling-Tagung der TU Berlin, 01.10.91）。アルコールシス生成物のこれらの特徴は、イソシアネート付加重合方法におけるその有用性をかなり限定する可能性がある。例えば、高い含量の低分子量第一級芳香族アミンは、このようなアミンの高い反応性のために、このタイプの（例えば、反応射出成形方法（RIM）における）アルコールシス生成物の加工性に対して負の影響を有する。この高い反応性は、短い流れ距離の原因となりそして複雑な金型を充填することができなくなる。高い含量の低分子量第一級芳香族アミン（特に立体的に障害を受けていない第一級芳香族アミン）は、このアルコールシス生成物によって製造されたポリマーにおける劣った特性例えば高いガラス転移温度、低い極限引張強さ及び低い引裂点伸びの原因となる可能性がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の一つの目的は、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質から、ヒドロキシル基を含む化合物を製造するための方法を提供することである。本発明のもう一つの目的は、（ポリウレタン）ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質から、イソシアネート重付加方法において有用である、ヒドロキシル基を含む化合物を製造するための方法を提供することである。本発明の別の目的は、（ポリウレタン）ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質から、先行技術のアルコールシス生成物よりも顕著に低い含量の低分子量の立体的に障害を受けていない第一級芳香族アミンを有する、ヒドロキシル基を含む化合物を製造するための方法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 これらの目的及び当業者には明らかであろうその他の目的は、粗く粉碎された又は細かく微粉碎された（ポリウレタン）ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を、（1）低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオール、並びに（2）低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させることによって達成される。この方法は、廃棄物質をまず上で述べた低分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させ、そして引き続いてこのアルコールシス生成物をウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させることによって実施することもできる。本発明の方法はまた、廃棄物質を低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルの存在下で上で述べたジオール及び／若しくはポリオールと反応させることによって実施することもできる。

【0005】 本発明は、ポリウレタン-ポリウレア及び

3

／又はポリウレア廃棄物質からの、ポリイソシアネート付加重合方法のために適切である、ヒドロキシル基を含む化合物の製造方法に関する。この方法は2段階で実施しても良い。第一段階においては、粗く粉碎された又は細かく微粉碎されたポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を、約100～約260℃の温度で一種以上の低分子量のジオール及び／若しくはポリオールと並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させる。第二段階においては、第一段階において得られたアミン含有アルコールシス生成物を、一種以上の低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させる。本発明の方法はまた、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を、約100～約260℃の温度で一種以上の低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルの存在下で一種以上の低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させることによって実施しても良い。

【0006】本発明の方法において行われるアルコールシス反応は、当業者に知られた任意の方法によって実施することができる。一つの適切な方法においては、粗く粉碎された又は細かく微粉碎された（約0.1～50mmの径）ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を、約120～約260℃、好ましくは約160～約240℃の温度で少なくとも一種のより高い分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させる。これらの反応物は、ジオール又はポリオール対廃棄物質の重量比が約1：2～約100：1、好ましくは約1：1～約20：1であるような量で使用する事ができる。この方法においては、ポリウレタン化学から知られている任意のジオール又はポリオールを使用することができる。好ましいジオール及びポリオールは、約350～約4000、好ましくは約500～約2000の分子量及び $\geq 2$ の官能価を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリラクトン及びポリカーボネートを含む。

【0007】本発明の実施において使用することができるもう一つのアルコールシス方法においては、粗く粉碎された又は細かく微粉碎されたポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を、約100～約260℃、好ましくは約140～約240℃の温度で少なくとも一種の低分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させる。これらの反応物は、廃棄物質対低分子量のジオール及び／若しくはポリオールの重量比が約10：1～約1：10、好ましくは約5：1～約1：3であるような量で使用する事ができる。適切な低分子量のジオール及び／若しくはポリオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びより高次の縮合物、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール及びより高次の縮合物、ヘキサングリコール、グリ

4

セロール、トリメチロールプロパン並びに $< 350$ の分子量を有するそれらのエトキシル化及び／又はプロポキシル化生成物を含む。アルコールによる分解反応の完了に際して、過剰に使用されるジオール及び／若しくはポリオールを、ヒドロキシル基を含む分解生成物から必要に応じて蒸留によって部分的に除去しても良い。

【0008】上で述べたもののようなアルコールシス方法を使用すると、まだかなりの量の遊離の立体的に障害を受けていない芳香族アミンを含む、ヒドロキシル基を含む化合物が得られる。それ故、ポリイソシアネート付加重合方法におけるこれらの化合物の使用は、かなり限定されているか又は不可能である。驚くべきことに、アルコールシス生成物を低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させることによって、又はアルコールシスの間の反応混合物中に低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルを含めることによって、干渉するアミンの含量を減少させることができることがここに見い出された。アミン含量は、得られる生成物がポリイソシアネート付加重合方法におけるポリイソシアネートのための反応物としての再利用のために適切であるような程度に減らされる。

【0009】アルコールの存在下でのウレアと芳香族アミンとの反応は当該技術において知られている（例えば、DE 2,917,569、DE 2,943,551及びDE 2,943,481参照）。しかしながら、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質のアルコールシス生成物中の第一級芳香族アミンの含量を、生成する生成物をポリイソシアネート付加重合方法において再使用することができるような程度まで減らすために、この反応を有利に使用することができるという教示は文献中には存在しない。アミン含有アルコールシス生成物と低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルとの反応は、約50～約200℃の温度で、好ましくは約100～約180℃の温度で有利には行われる。本発明のもう一つの好ましい実施態様においては、廃棄物質のアルコールシス又はグリコーリシスの前に又は間に低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルを添加する。

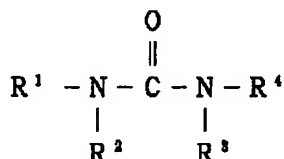
【0010】本発明のもう一つの好ましい実施態様においては、ポリウレタン-ポリカルバミド及び／又はポリカルバミド廃棄物質の添加の前に、低分子量のウレアを、約100～約250℃の温度で上で述べたジオール及び／若しくはポリオールによって処理する。使用される低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルの量は、低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステル対アミノ基の当量比が約1：3～約10：1、好ましくは約1：2～約3：1であるように一般には計算される。反応混合物から水を除去（例えば、蒸留によって）することもまた、（反応の完了を促進するために）有利であろう。

5

【0011】本発明の方法を実施する際に希釈のために必要に応じて不活性溶媒を使用することができる。適切な不活性溶媒の例は、エタノール、メタノール、環状ポリエーテル例えばテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジアルキルカーボネート例えばジエチル又はジメチルカーボネート；並びに環状カーボネート例えばエチレン又はプロピレンカーボネートを含む。エタノール及びメタノールが特に好ましい溶媒である。溶媒を使用する時には、ヒドロキシル基を含む化合物をイソシアネート付加重合方法において使用する前に蒸留によって溶媒を除去することが一般には必要であろう。

【0012】本発明の実施において有用な低分子量のウレアは、式

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々、水素；必要に応じてヘテロ原子例えばO又はNによって中断されて良い、1～18（好ましくは1～4）の炭素原子を含む線状の又は分岐した炭化水素基；又は必要に応じてヘテロ原子例えばO又はNによって中断されて良い、2～12の炭素原子を含むヒドロキシアシル基を表す】によって表される化合物を含む。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一又は異なっていて良い。反応物としてはウレアが特に好ましい。適切なカルバミド酸エステルは、カルバミド酸エチル（ウレタン）及び／又はカルバミド酸メチルを含む。

【0013】

【実施例】このように本発明を説明してきたが、以下の実施例を、その例示であるとして与える。これらの実施例中で与えられるすべてのパーセントは、特記しない限り重量%である。本明細書中で使用する時には、以下の術語は指示された意味を有するとされる：OH No. はヒドロキシル価を表す。NH No. はアミン価を表す。A No. は酸価を表す。以下に与えられる実施例中で使用された廃棄物質は、約200g/lの密度、1.20mol/kgのウレタン基含量及び1.35mol/kgのウレア基含量を有する、ジフェニルメタンジイソシアネートを基にしたポリウレタン-ウレアポリエーテルフォームであった。使用された廃物の部分的サイズ：2～8mm（径）。

【0014】実施例1（比較）

攪拌機及び加熱マントルを備えた平底の3.6リットル容器中に、200℃で750gのジエチレングリコールを導入した。1500gのポリウレタン-ポリウレア廃棄物質を、60分の期間にわたって加熱された容器に添加した。この廃棄物質を、窒素の連続的な流れの下で2

6

00℃で更に90分間なお反応させた。均一なアルコールシス生成物が得られた。この生成物は以下の特性を有していた：

OH No. 355

NH No. 32

A No. 0.55

第一級ジアミン（ジフェニルメタンジアミンモノマー）=0.6%。

【0015】実施例2

10 攪拌機及び加熱マントルを備えた平底の3.6リットル容器中に、200℃で750gのジエチレングリコール及び85gのウレアを導入した。1500gのポリウレタン-ポリウレア廃棄物質を、60分の期間にわたって加熱された容器に添加し、そしてこの混合物を、窒素の連続的な流れの下で200℃で更に90分間攪拌した。均一な生成物が得られた。この生成物は以下の特性を有していた：

OH No. 352

NH No. 22

20 A No. 0.47

第一級ジアミン（ジフェニルメタンジアミンモノマー）<0.1%。

【0016】本発明を説明の目的のために上述において詳細に述べてきたけれども、このような詳細はその目的のためだけであること、並びに本発明が請求の範囲によって限定されて良い以外は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者によって本発明において変更を行うことができることが理解されるべきである。

30 【0017】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 粗く粉砕された又は細かく微粉砕されたポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質を

1) 低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに

2) 低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させることから成る、ポリウレタン-ポリウレア及び／又はポリウレア廃棄物質からの、ヒドロキシル基を含む化合物の製造方法。

40 2. 廃棄物質をまず低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させ、そして生成するアルコールシス生成物を次に低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルと反応させる、上記1記載の方法。

【0018】3. 反応剤2)としてウレアを使用する、上記2記載の方法。

50 4. 廃棄物質と低分子量のジオール及び／若しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールとの反応を約100～約260℃の温度

7

で実施する、上記 2 記載の方法。

5. アルコーリシス生成物と低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルとの反応を約 50～約 200℃の温度で実施する、上記 4 記載の方法。

6. 廃棄物質を低分子量のウレア及び／若しくはカルバミド酸エステルの存在下で低分子量のジオール及び／若 \*

8

\*しくはポリオール並びに／又はより高分子量のジオール及び／若しくはポリオールと反応させる、上記 1 記載の方法。

7. ポリイソシアネートを、上記 1 記載の方法によって製造されたヒドロキシル基を含む化合物と反応させることから成るポリイソシアネート付加生成物の製造方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハルトムート・ネフツゲル  
ドイツ連邦共和国デー50259 ブルハイ  
ム、ツー・デン・フスフェーレン 24

(72)発明者 ヴエルナー・ラスホーフエル  
ドイツ連邦共和国デー51061 ケルン、  
レオポルトーグメリン・シュトラッセ 31  
(72)発明者 ヴアルテル・メツケル  
ドイツ連邦共和国デー41468 ノイス、  
ツオンゼル・シュトラッセ 9